



## 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

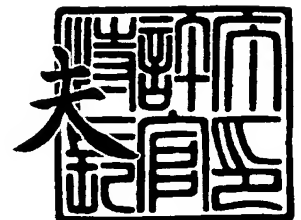
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9 ]

出      願      人                      J F E スチール株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 2000-00696

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 山中 洋一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 岩佐 浩樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 渡辺 真介

【特許出願人】

    【識別番号】 000004123

    【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100116230

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中濱 泰光

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000642

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012724

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 容器用フィルムラミネート金属板  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶ヤング率が  $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$  の二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して  $0.10 \sim 2.0\%$  のワックス成分を含有するフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、樹脂フィルムBを容器成形後に容器内面側になる金属板の表面、樹脂フィルムAを容器成形後に容器外面側になる金属板の表面にラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項2】 ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする請求項1に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項3】 二軸延伸ポリエステルフィルムが、非晶ヤング率が  $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$  の二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項1または2に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項4】 ラミネート後の樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの複屈折率が  $0.02$  以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に  $5 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項5】 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBを構成するポリエステル単位の  $95\%$  以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項6】 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、金属板に接するラミネート層と、この層を除く他の各層との固有粘度差が  $0.01 \sim 0.5$  であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項7】 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは、内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して  $0.10 \sim 2.0\%$  のワックス成分を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに

記載の容器用フィルムラミネート金属板。

**【発明の詳細な説明】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、主として、食品缶詰の缶胴及び蓋に用いられるフィルムラミネート金属板に関するものである。さらに詳しくは、製缶工程での成形性及び密着性が良好であり、耐レトルト白化性、内容物充填後の内容物取り出し性に優れる容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。

**【従来の技術】**

従来、食缶に用いられる金属缶用素材であるティンフリースチール（TFS）およびアルミニウム等の金属板には塗装が施されていた。この塗装を施す技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらに多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで、これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層する方法が数多く提案されている。

これらの提案の多くは、フィルムと基材である金属板の密着性及び成形性の改善に関するものであり、その技術的思想は、概ね①極性基を有するフィルム（ポリエステル樹脂等）の適用（例えば、特開昭63-236640号公報等）、②フィルム表面へのコロナ放電等の処理による活性化等に代表される表面自由エネルギーの増大（例えば、特開平5-200961号公報等）に関するものである。

前記で提案されているラミネート金属板を食品缶詰用途に使用すると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出しにくいという問題がある。この問題は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、内容物の取り出しやすさを改善することは、消費者の購買意欲を確保する上で極めて重要である。それにもかかわらず、これまで内容物の取り出し易さの改善に対する考慮は全くなされていない。

**【発明が解決しようとする課題】**

よって本発明は、上記事情を考慮し、内容物取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性、耐レトルト白化性を兼ね備えた容器用フ

ィルムラミネート金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、フィルム非晶成分に起因する非晶ヤング率を制御したフィルムにワックス成分を添加することにより、この目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 非晶ヤング率が  $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$  の二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルム A、前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して  $0.10 \sim 2.0\%$  のワックス成分を含有するフィルムを樹脂フィルム B としたとき、樹脂フィルム B を容器成形後に容器内面側になる金属板の表面、樹脂フィルム A を容器成形後に容器外面側になる金属板の表面にラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(2) ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記 (1) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3) 二軸延伸ポリエステルフィルムが、非晶ヤング率が  $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$  の二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(4) ラミネート後の樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の複屈折率が  $0.02$  以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に  $5 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5) 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B を構成するポリエステル単位の  $95$  モル % 以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B が少なくとも  $2$  層以上から構成され、金属板に接するラミネート層と、この層を除く他の各層との固有粘度差が  $0.01 \sim 0.5$  であることを特徴とする前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(7) 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは、内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いるフィルム（樹脂フィルムA、樹脂フィルムB）は、長手方向、それと直角方向の両方の非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ であることが、優れた成形性、耐衝撃性、耐レトルト白化性を発現させる点から必要である。フィルムには非晶構造の部分が少なからず存在し、ラミネート時の熱履歴により、その存在割合は増大する。従って、ラミネート後の金属板の特性を支配するのは、むしろフィルム非晶部であって、この機械特性値を適正に制御することが重要であると考えられる。

本発明者らは、以上の観点から鋭意検討を進めた結果、フィルムの非晶ヤング率を変化させることにより、ラミネート金属板の機械特性を有効に制御できることを見出した。すなわち、非晶ヤング率を適正な範囲に制御することにより、ラミネート金属板の成形性、耐衝撃性を大きく改善させることが可能となる。

また、本発明は、耐レトルト白化性に優れるという特徴もある。レトルトとは、食品を缶詰にパックする際に行われる殺菌処理のことであり、加圧水蒸気中に $125^\circ\text{C}$ で30分間保持するものである。フィルム内の非晶部分は、熱により等方的に結晶化するため、容易に球晶構造を形成することが知られている。生成した球晶組織は、可視光を乱反射させるため、レトルト後のフィルム表面は人間の眼には白濁して見えるようになる。これがレトルト白化といわれる現象であり、色調むらの要因であって商品価値を著しく低下させてしまう。

本発明では、フィルムの非晶部分の運動性に着目し、この運動性がヤング率という因子で整理可能であることを見出し、これを適正な範囲に制御することで球晶構造の形成を有効に抑制し、以ってレトルト後の白化を有効に防止することを可能としたものである。

ここで、非晶ヤング率の適正範囲についてであるが、長手方向およびそれと直

角方向の少なくとも一方の非晶ヤング率が  $120 \text{ kg/mm}^2$  未満の場合、製缶後の耐衝撃性が低下し不適である。また長手方向およびそれと直角方向の少なくとも一方の非晶ヤング率が  $220 \text{ kg/mm}^2$  を超えると、フィルムの伸度が低くなる等、成形性に劣り十分な製缶ができず不適である。また、耐レトルト白化性も劣化してしまう。前記非晶ヤング率は  $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$  であることがより望ましい。

非晶ヤング率は下記式より算出されるものであり、非晶部の伸びやすさを示すものと考えられる。

$$E_a = (1 - \Phi) E_f$$

ここで、 $E_a$  : 非晶ヤング率、 $\Phi$  : 結晶化度、 $E_f$  : フィルムのヤング率であり、結晶化度  $\Phi$  は、密度勾配管を用いて測定したフィルムの密度  $\rho$  に基づいて、下記式から算出される。

$$\Phi = (\rho - 1.335) / 0.12$$

非晶ヤング率を前記で規定した範囲内にするには、フィルム製造時に高温延伸法を採用することによっても達成できるが、この方法に限定されるものではなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化により達成できる。

本発明において、優れた成形性を得るためには、フィルムの破断伸度はフィルム長手、それと直角の各々の方向で  $170\%$  以上が望ましく、さらに望ましくは  $180\%$  以上、特に望ましくは  $200\%$  以上である。破断伸度  $170\%$  未満であると成形性が低下し、望ましくない。

本発明で用いるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。なかでもこれらのジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸が耐熱性、味特性の点から好ましい。



一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等が挙げられる。なかでもこれらのグリコール成分のうちエチレングリコールが好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

本発明においては、耐熱性の観点から、ポリエステル中にアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物から任意に選択される金属化合物を含有することが好ましい。この場合、該金属元素量は、耐熱性、味特性の点で、質量比で樹脂に対して0.01ppm以上1000ppm未満とすることが好ましく、さらに好ましくは0.05ppm以上800ppm未満、特に好ましくは0.1ppm以上500ppm未満である。

主としてゲルマニウム化合物が含有されていると、製缶工程で乾燥、レトルト処理などの高温熱履歴を受けた後の味特性が良好となるので好ましい。また、主としてアンチモン化合物を含有すると、副生成するジエチレングリコール量が低減でき耐熱性が良好となるので好ましい。また熱安定剤として、質量比で樹脂に対してリン化合物を10～200ppm、好ましくは15～100ppm加えてもよい。リン化合物としては、リン酸や亜リン酸化合物などがあげられるが、特に限定するものではない。

また、ポリエステルには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、結晶核剤等を配合できる。

また、本発明では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）が、質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィルムの表面エネルギーを低下させることと、②フィルム表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることで内容物の取出し性を飛躍的に向上させ

ることが可能となる。

0.10%未満以上に限定した理由は、0.10%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

また、添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによつては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。本発明のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もつて前記した効果を確実に発現することが可能となる。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 $\mu\text{m}$ 未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を熔融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従つて、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが熔融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。本発明に示すようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム熔融濡れが十分であることを示し、従つて優れ

た密着性を確保することが可能となる。

このようなポリエステル樹脂の複屈折率は、以下の測定手法にて求められる値を採用する。偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、樹脂フィルムの断面方向の複屈折率を求める。フィルムに入射した直線偏光は、二つの主屈折率方向の直線偏光に分解される。この時、高屈折率方向の光の振動が低屈折率方向よりも遅くなり、そのためフィルム層を抜けた時点で位相差を生じる。この位相差をレタデーション  $R$  と呼び、複屈折率  $\Delta n$  との関係は、式 (1) で定義される。

$$\Delta n = R / d \cdots (1)$$

但し、 $d$  : フィilm層の厚み。

次に、レタデーションの測定方法について説明する。単色光を偏光板を通過させることで、直線偏光とし、この光をサンプル (フィルム) に入射する。入射された光は上記のように、レタデーションを生じるため、フィルム層を透過後、楕円偏光となる。この楕円偏光はセナルモン型コンペンセーターを通過させることにより、最初の直線偏光の振動方向に対して  $\theta$  の角度をもった直線偏光となる。この  $\theta$  を偏光板を回転させて測定する。レタデーション  $R$  と  $\theta$  の関係は式 (2) で定義される。

$$R = \lambda \cdot \theta / 180 \cdots (2)$$

但し、 $\lambda$  : 単色光の波長

よって複屈折率  $\Delta n$  は、式 (1)、(2) から導き出される式 (3) で定義される。

$$\Delta n = (\theta \cdot \lambda / 180) / d \cdots (3)$$

また、上記に示す複屈折率が 0.02 以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ 5  $\mu$ m 未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

本発明で規定するフィルムの非晶ヤング率は、フィルムが完全熔融するとその効果が乏しくなり、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じ、フィルムの成形性が劣化してしまう欠点を有する。ただし、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの熔融濡れが必須となる。そこで、本発明

者らが鋭意検討した結果、フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 $\mu$ m未満に規制することで密着性を確保しつつ、成形性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

さらに前記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルが好ましく、ポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレートであることが耐衝撃性の点から望ましい。

本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。ただし、少なくとも2層以上から構成される積層二軸延伸ポリエステルフィルムの場合、金属板に接するラミネート層と、この層を除く他の各々の層との固有粘度差が0.01～0.5であることが、優れた成形性、耐衝撃性を発現させる点から望ましい。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム（樹脂フィルムB）の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面より最上層のフィルムにのみワックスが添加されていることが望ましい。

フィルム全体の厚みとしては、特に規定するものではないが、5～60 $\mu$ mであることが望ましく、さらに好ましくは10～40 $\mu$ mである。

また、ラミネート後に優れた成形性を発現させるためには、ラミネート前のフィルムの面配向係数が0.15以下であることが望ましい。面配向係数が0.15を超えるとフィルム全体の配向が高度となり、ラミネート後の成形性が低下する。

フィルム自体（積層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次

二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させラミネート（熱融着）させる方法を用いる。

ラミネート条件については、本発明に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度になる時間を1～20 msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。

ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として1～30 kgf/cm<sup>2</sup>が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるTFS）等が最適である。

TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れもCr換算で、金属クロム層は70～200 mg/m<sup>2</sup>、クロム水酸化物層は10～30 mg/m<sup>2</sup>の範囲とすることが望ましい。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

厚さ0.18 mm・幅977 mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、CrO<sub>3</sub>、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リン

ス後、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$ を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量を  $120 \text{ mg/m}^2$ 、およびクロム水酸化物付着量を  $15 \text{ mg/m}^2$  に調整した。

次いで、図1に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき銅板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき銅帯1の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）として、表1に示す各種フィルム4a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルム（樹脂フィルムA）として各種フィルム4bをラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム4aは、容器外面側になる樹脂フィルム4bにワックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表1に記載する。ラミネートロール3は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は（1）～（3）、また以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の（4）～（7）の方法により測定、評価した。（1）および（2）はラミネート前の原板フィルムの特性であるが、これらの特性はラミネート後も変わらない。

#### （1）非晶ヤング率

引張ヤング率について、ASTM-D882-81（A法）に準じて測定した。その際の破断伸度を伸度とした。非晶ヤング率（ $E_a$ ）は上記で測定されたヤング率（ $E_f$ ）から次式により算出した。

$$\text{非晶ヤング率 } (E_a) = (1 - \Phi) E_f$$

ただし、 $\Phi$ は結晶化度であり、密度勾配管を用いて測定した密度（ $\rho$ ）より下記式で算出される。

$$\Phi = (\rho - 1.335) / 0.12。$$

#### （2）ポリエステルの固有粘度

二層PETの各々の層に使用したポリエステルのオルソクロロフェノールに溶解して、25℃において固有粘度を測定し、さらに両者の固有粘度差を求めた。

#### （3）ポリエステルの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

#### (4) 内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径：100 mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理（130℃×90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして2、3回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

##### （評点について）

◎：内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無状態。

○：手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×：手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

#### (5) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179 mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドーミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

##### （評点について）

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。

○：成形可能であるが、ごく僅かにフィルム剥離が認められる。

△：成形可能であるが、明確なフィルム剥離が認められる。

×：缶が破胴し、成形不可能。

(6) 密着性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：0.15kgf/15mm以上。

○：0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満。

×：0.10kgf/15mm未満。

(7) 耐衝撃性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎：0.01mA未満。

○：0.01mA以上、0.05mA未満。

△：0.05mA以上、0.1mA未満。

×：0.1mA以上。

(8) 耐レトルト白化性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、水を満中した後、蓋を巻締め、各試験について10個ずつを加圧水蒸気中に125℃で30分間保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

◎：変化なし。

○：ほとんど変化が認められない。

△：部分的にわずかに白化が認められる。

×：全体に白化が認められる。



評価結果を表 2 に記載した。

【表 1】

区 分	原板フィルム										ラミネート後フィルムの模屈折率0.02以下の層厚さ(μm)
	フィルム	エチレンテレフレート単位比率(モル%)	ワックス <sup>4)</sup>		フィルム厚さ(μm)	固有粘度差	非晶ヤング率		伸度		
			種類	添加量(質量%)			MD <sup>3)</sup> (kg/mm <sup>2</sup> )	TD <sup>3)</sup> (kg/mm <sup>2</sup> )	MD <sup>3)</sup> (%)	TD <sup>3)</sup> (%)	
発明例1	PET <sup>1)</sup>	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	228	228	2
発明例2	PET	97	カルナウバ	0.75	15	—	150	164	241	234	2
発明例3	PET	95	カルナウバ	0.10	15	—	181	192	218	201	2
発明例4	PET	98	カルナウバ	1.50	15	—	171	185	225	222	2
発明例5	PET	98	ステアリスアレイ <sup>2)</sup>	0.50	15	—	182	194	220	202	2
発明例6	PET	98	ステアリスアレイ	0.75	15	—	174	187	229	218	2
発明例7	PET	98	シリコン	1.50	15	—	180	192	221	205	2
発明例8	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	205	215	170	172	2
発明例9	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	125	135	260	253	2
発明例10	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	227	225	2
発明例11	PET	85	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	225	224	2
発明例12	PET	98	カルナウバ	0.50	25	—	172	184	227	223	2
発明例13	PET	97	カルナウバ	0.50	12	—	172	184	224	228	2
発明例14	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	228	226	4
発明例15	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	223	227	1
発明例16	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	225	225	8
発明例17	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.50	1(上層)/14(下層)	0.07	172	184	221	224	2
発明例18	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.75	3(上層)/12(下層)	0.18	172	184	224	228	2
比較例1	PET	98	—	—	15	—	182	194	219	208	2
比較例2	PET	98	カルナウバ	0.05	15	—	182	194	215	205	2
比較例3	PET	98	ステアリスアレイ	0.05	15	—	182	194	217	206	2
比較例4	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	230	241	117	109	2
比較例5	PET	85	カルナウバ	0.50	15	—	90	101	295	279	2

1)PET: ポリエチレンテレフタレート

2)ステアリスアレイ: ステアリン酸エステル(C18-C18)

3)MD: 長手方向, TD: 直角方向

4)ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムのみ添加

【表 2】

区 分	特 性 評 価				
	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	耐レトルト 白化性
発明例1	◎	◎	◎	◎	◎
発明例2	◎	◎	◎	◎	◎
発明例3	○	◎	◎	◎	◎
発明例4	◎	◎	◎	◎	◎
発明例5	◎	◎	◎	◎	◎
発明例6	◎	◎	◎	◎	◎
発明例7	○	◎	◎	◎	◎
発明例8	◎	○	◎	◎	○
発明例9	◎	○	◎	◎	○
発明例10	◎	◎	◎	◎	◎
発明例11	◎	◎	◎	○	◎
発明例12	◎	◎	◎	◎	◎
発明例13	◎	◎	◎	◎	◎
発明例14	◎	◎	◎	◎	◎
発明例15	◎	◎	◎	◎	◎
発明例16	◎	○	◎	◎	◎
発明例17	◎	◎	◎	◎	◎
発明例18	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	◎	◎	◎	◎
比較例2	×	◎	◎	◎	◎
比較例3	×	◎	◎	◎	◎
比較例4	◎	△	○	◎	×
比較例5	◎	◎	◎	△	◎

表 1 および表 2 に示すように、本発明範囲の発明例は、内容物取り出し性、成形性、密着性、耐衝撃性、耐レトルト白化性がいずれも良好な特性を示した。

本発明例において、非晶ヤング率が  $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$  のものは成形性がより優れる。フィルムの複屈折率の値が  $0.02$  以下である領域が金属板との接触界面から厚さが  $5 \mu\text{m}$  未満のものは成形性がより優れている。フィルムを構成するポリエステル単位の  $95$  モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるものは、耐衝撃性がより優れている。

これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、成形性、耐衝撃性のいずれかが不良であった。

#### 【発明の効果】

本発明によるラミネート金属板は、内容物取り出し性、成形性、密着性、耐衝

撃性、及び耐レトルト白化性が良好であり、絞り加工等を行う容器用素材、特に食缶容器用素材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

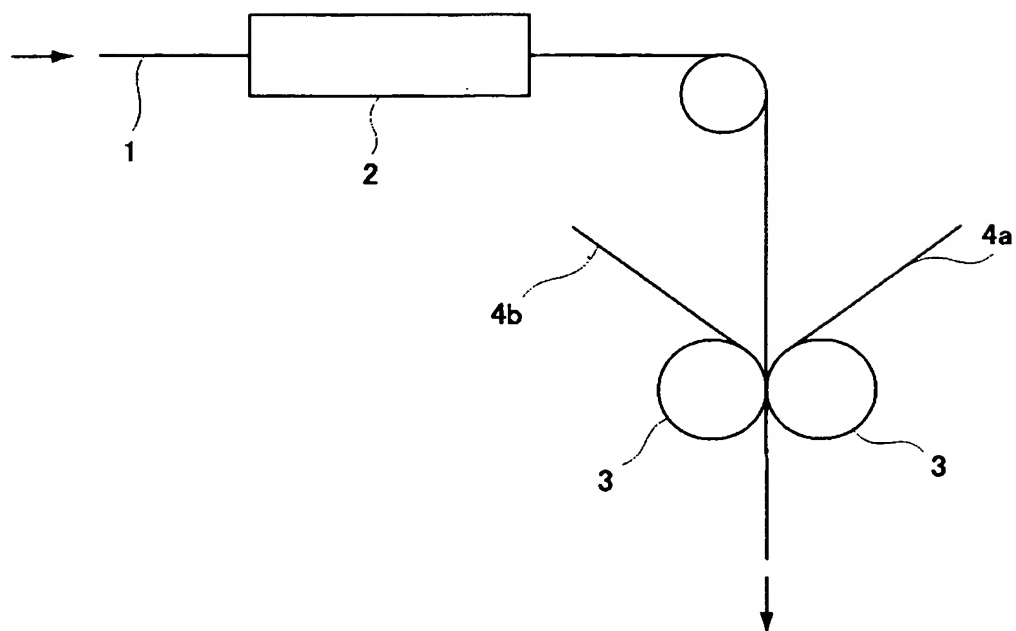
金属板のラミネート装置の要部を示す図。

【符号の説明】

- 1 金属板（クロムめっき鋼板）
- 2 金属帯加熱装置
- 3 ラミネートロール
- 4 a, 4 b フィルム

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内容物取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性、耐レトルト白化性を兼ね備えた容器用フィルムラミネート金属板を提供する。

【解決手段】 非晶ヤング率が  $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$  の二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルム A、前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して  $0.10 \sim 2.0\%$  のワックス成分を含有するフィルムを樹脂フィルム B としたとき、樹脂フィルム B を容器成形後に容器内面側になる金属板の表面、樹脂フィルム A を容器成形後に容器外面側になる金属板の表面にラミネートした容器用フィルムラミネート金属板。前記ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9
受付番号	5 0 1 0 0 3 5 9 5 2 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 3 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年 3月14日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 2000-00696

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 71459

【承継人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代表者】 数土 文夫

【提出物件の目録】

【物件名】 商業登記簿謄本（J F E スチール） 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0

【物件名】 商業登記簿謄本（J F E エンジニアリング） 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0

【物件名】 承継証明書 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0 ,

【プルーフの要否】 要



**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9
受付番号	5 0 3 0 0 6 6 5 1 3 7
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	兼崎 貞雄 6 9 9 6
作成日	平成 1 5 年 6 月 3 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成15年 4月22日
【承継人】	申請人
【識別番号】	000001258
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
【氏名又は名称】	J F E スチール株式会社

次頁無

特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号

氏 名

日本鋼管株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号

氏 名

J F E エンジニアリング株式会社

特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 5 8 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号

氏 名

川崎製鉄株式会社

2 . 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

氏 名

J F E スチール株式会社